

Cited Reference 3

(JP-A S49-042518/1974)

What is claimed is:

A process for producing titanium tetrachloride by supplying a raw titanium material and a reducing substance to a fluidized chlorinating furnace and introducing a chlorine-containing gas to chlorinate the raw titanium material at a temperature of 900 to 1100°C while being fluidized, characterized in that the chlorine-containing gas is introduced so that the superficial linear velocity of the gas in the furnace (based on the reaction temperature) becomes 5 to 20 cm/sec., and that the amount of the chlorine-containing gas is increased so that the superficial linear velocity of the gas can intermittently achieve a value 1.2 to 3 times larger than said superficial linear velocity (5 to 20 cm/sec.).

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001185131

WPI Acc No: 1974-58991V/197433

Titanium tetrachloride fluid bed prodn - the loss of material reduced by lowering the linear velocity of reactive gases

Patent Assignee: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD (ISHH)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

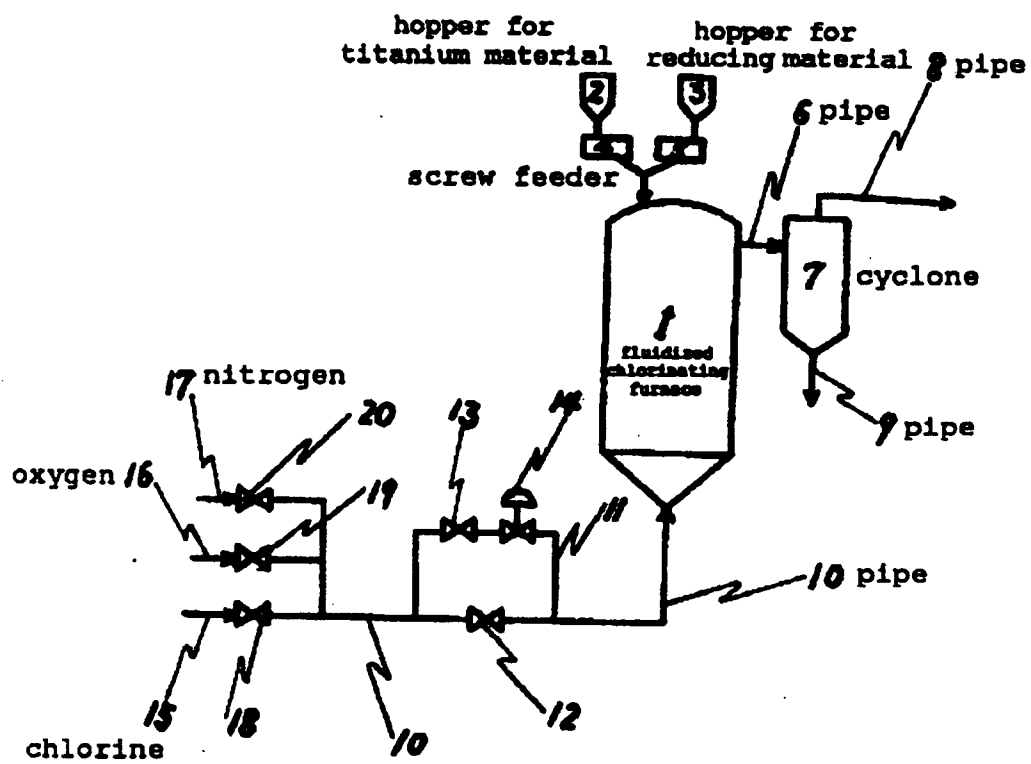
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 49042518	A	19740422				197433 B

Priority Applications (No Type Date): JP 7286673 A 19720831

Abstract (Basic): JP 49042518 A

Fluidized Ti-contg. material and C are treated in a furnace with Cl-contg. gas (linear velocity 5-20 cm/sec.) at 900-1000 degrees C. The velocity is gradually increased to 1.2-3-fold. In an example, Ti material 32-200 mesh >99% contg. TiO₂ 96.3 and Fe₂O₃ 14% 28.0 and petr. coke 20-80 mesh >99% contg. 96-98% C 6.5 kg/hr. were introduced into a 40 diam. x 150 cm cylinder and treated with l/min Cl 197, O₂ 220, and N₂ 35 at 15.6 cm/sec velocity and 328, 34, and 59 at 25.9, resp., for 8 and 2 min, resp. Carry-over of the Ti material was 2.5% and 5.2% resp.
Derwent Class: M25



特許庁
(2000円)

特 許 願

昭和47年 8月31日

特許庁長官 三宅 夫 殿

1. 発明の名称 シメンカ 炭酸化チタンの製造方法

2. 発明者 ヤマトシメンカヤマトン 代表者 山科園ノ宮泉水町10番地
住 所 (住所) 足立区 氏 名 (氏名) 足立 富 貴 (ほか2名)

3. 特許出願人 住 所 大阪府 大阪市西区江戸堀1丁目11番地の1
氏 名 (035) 石原産業株式会社
取締役社長 三宅 健 三

4. 代 理 人 住 所 (住所) 氏 名 (名称)

5. 添付書類の目録
(1) 願書副本 1 通
(2) 明細書 1 通
(3) 通
(4) 通

47 056673

① 日本国特許庁
公開特許公報

①特開昭 49 - 42518
④公開日 昭49.(1974) 4.22
②特願昭 47-86673
②出願日 昭47.(1972) 8.31
審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類
7225 42 10 E11
7203 41 15 E2

明 細 書

1. 発明の名称 炭酸化チタンの製造方法

2. 特許請求の範囲

炭酸化チタン原料及び還元性物質を供給し、炭素含有ガスを導入して、900~1100℃で炭酸化して炭酸化チタンを製造する方法において、炉内のガスの空塔流速(反応温度基準)が5~20m/秒となるように炭素含有ガスを導入し、かつ間歇的に空塔流速が前記速度の1.2~3倍の範囲内の値となるように炭素含有ガス導入量を増加させることを特徴とする炭酸化チタンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

炭酸化チタン原料を炭酸化して炭酸化チタンを製造する方法においては、チタン原料及び還元剤を炉に供給し、炉内に通常空塔流速約20m/秒程度以上の速度で炭素含有ガスを上向きに吹込んで、炭酸層を形成させながら反応をおこなわせる。この方法では、生成する炭酸化チ

タンを含む炭化物ガスが炭化炉上部から吹き出されるときに、一部の炭酸化チタン原料が未反応のまま生成炭化物ガスに伴なわれて炭酸層からキャリーオーバーすることが避けにくく、工業的実用上問題となつている。

このキャリーオーバー現象をできるだけ少なくする為には、使用する炭酸化チタン原料は粒度分布の巾が小さく、粒度および密度が炭酸化適性にかなりものであることが要求される。現在一般に使用されている天然のルチル鉱石は、それ自体配適性をもつた好ましい原料ではあるが、それでも反応進行に伴なり粒度変化などもあつて、キャリーオーバーの問題を完全に回避することはむづかしい。最近、天然ルチル鉱石の選別に伴つて、産出量の多い炭酸化チタン鉄鉱中のチタン分を高化し天然ルチル鉱に近い組成のチタン炭酸物を得て、これを代替使用する試みがなされているが、この場合はキャリーオーバー抑制は更にやつかいな問題となる。例えば炭酸化チタン鉄鉱を炭酸で浸出処理して鉄などの不純物

を除去して得られるチタン酸化物は、通常炭酸塩基化用原料として適さない微粉状のもの、或は粗粒であつても比重が小さかつたり、反応工程での粉子の消耗や崩壊のために炭酸化したつして、キャリーオーバー現象を防ぐことがむづかしいものが多い。また、含チタン酸化物中の成分を選択的に塩基化して除去することによつて得られるチタン酸化物も同様の問題をもっている。

このように、チタン原料の炭酸塩基化においては、多かれ少なかれ未反応チタン原料のキャリーオーバーの問題があり、そのために炭酸塩基化条件が制約され、原料の価額及び性状が制限され、更に収率の低下をきたしたりする。

本発明者等は、前記チタン酸化物を含む広範囲のチタン原料を用いてキャリーオーバーを最少限に抑えることのできる炭酸塩基化条件を見出すべく、塩化炉内のガス速度の可及的に低い領域で操作することについて検討を進めた。その結果、ガス速度が空塔線速度20cm/秒以下と

線速度が面速度の1.2~3倍の範囲内の値となるように塩基含有ガス導入量を増加させることを特徴とする塩化チタンの製造方法である。

本発明においては、チタン原料及び還元性物質を塩化炉内に供給し、炉下部より塩基含有ガスを通常は空塔線速度5~20cm/秒の低速度で導入してチタン原料を炭酸化し900~1100℃で塩基化反応させる。従つてチタン原料としては天然のルチル鉱石の他に各種チタン酸化物が広く用いることができる。これらは比較的粗粒のものが好ましいが、一部微粉を含んでいることを防げない。還元性物質としては程鉄6~100メッシュ(タイラー基準、以下同じ)程度の不炭、コークス等の固体炭素質還元剤が用いられる。炭酸塩基化には塩基含有ガスが用いられるが、このガスは塩基と、必要に応じて酸素、空気、その他の不活性ガスを含んだものである。

炭酸化ガスをこのような低速度にすると、炉内で原料が凝結したり偏在したりするが、本発明においては同様に高速度で塩基含有ガスを

いつた低い範囲のものであるときはキャリーオーバーを顕著に抑制することができるものの、炉内流動部に凝結等の好ましくない現象が発生し、それが前記低ガス線速度での操作時間の経過とともに増大し、一定時間後には操作不能になる恐れもあることを確認した。そして前記ガス速度の低い領域での操作に限界が生ずる前に炉内部のガス速度を高めて流動層が強い流動状態になるように塩基含有ガス量を間歇的に変化させることにより、このような好ましくない現象を解消できること、それによつてガス速度の低い領域での反応を主体として連続しキャリーオーバーを抑制しながら連続的に高収率で塩化チタンを製造できることを見出した。

すなわち、本発明は炭酸化炉にチタン原料及び還元性物質を供給し、塩基含有ガスを導入して900~1100℃で炭酸塩基化し塩化チタンを製造する方法において、炉内のガスの空塔線速度(反応温度基準)が5~20cm/秒となるように塩基含有ガスを導入し、かつ間歇的に空塔

導入してこれらを未然に防ぐことができる。すなわち本発明においては、炉内での炭酸化ガスの空塔線速度が間歇的に20~40cm/秒普通は前記定常速度の1.2~3倍の範囲の適当な値となるように、塩基含有ガス導入量を変化させる。定常の低ガス速度領域と間歇的な高ガス速度領域とのサイクルは、炭酸化炉の大きさ、反応温度、チタン原料の種類等の相違により異なり一概にいえないが、一般に高ガス速度0.5~5分と低ガス速度3~30分、或はしくは高ガス速度1分~3分と低ガス速度5分~15分とし、適当なサイクルを設定して反復する。炉内のガス速度を間歇的に変えるには通常おこなわれる各種の手段を採用できるが、例えば後記実施例に於けるが如く炉へのガス導入管に絞り弁と電磁弁をもつパイプとを設けて該電磁弁を開閉することによりガス流量を変化させる方法が推奨される。

本発明の塩基化反応は、主として低いガス速度、すなわち炉内のガスの空塔線速度が5~20

cm/秒で行なわれるので、キャリーオーバーする未反応物を少なくすることができ、また塩素含有ガスの炉内滞留時間が長くなり、比較的低い温度範囲でも塩素化反応の効率を高めることができる。

図は従来例において用いた装置の説明図である。1は流動塩化炉であり、この上部にチタン原料用ホッパー2及び還元性物質用ホッパー3が取り付けられており、チタン原料及び還元性物質はそれぞれスクリーフィーダー4及び5を通じて、流動塩化炉1中に導入される。流動塩化炉1にて生成する反応生成物及び未反応物は導管6を通過してサイクロン7中に導かれる。サイクロン7では未反応物または固塩化チタン以外の生成物例えば固体の塩化鉄等が分離され導管9に導かれる。固塩化チタンを含むガスは導管8を通過して、次の冷却、精製系に送られる。

一万流動塩化炉1下部には導管10を通して塩素、酸素及び塩素が導入される。塩素導入用の

導管18には弁18が、酸素導入用の導管16には弁19が、塩素導入用の導管17には弁20がそれぞれついており導管10に接続している。導管10には弁12が付いており、弁13と電磁弁14とが付いている導管11のバイパスをもっている。

次表1～3は、従来例において用いたチタン原料及び還元性物質の組成性状を示す。なお、不明細部中における密度は100 mmHgメスリンダークに充填した粉粒体の重量(%)を測定し、これを100で割った値である。

表1 チタン原料(浸式法によるチタン酸化物)

TiO ₂	Fe ₂ O ₃	密度	性状
96.5%	1.4%	1.73 g/cm ³	32~200 μmのもの 99%以上

表2 チタン原料(天然ルチル鉱石)

TiO ₂	Fe ₂ O ₃	密度	性状
94%	0.6%	2.65 g/cm ³	46~200 μmのもの 99%以上

表3 還元性物質(石油コークス)

炭素分	密度	性状
96~98%	0.97 g/cm ³	20~80 μmのもの 99%以上

実施例1

図に示すような装置において、内径40 mm、高さ150 cmの塩化炉に表2に記載のチタン原料をホッパー2及びスクリーフィーダー4を通して、また表3に記載の石油コークスをホッパー3及びスクリーフィーダー5を通してそれぞれ25.0 g/時及び6.5 g/時の割合で供給した。

一万バルブ12、13、18、19及び20の開口程度を、電磁バルブ14を閉じた場合の塩化炉内のガスの空塔流速が15.6 cm/秒でしかも導入量が塩素197 L/分、酸素20 L/分となるように、また電磁バルブ14を開いた場合の前記流速が25.9 cm/秒でしかも導入量が塩素328 L/分、酸素34 L/分、酸素59 L/分となるように設定し、電磁バルブ14を8分間閉じて2分間開くよう

作動させて、塩素化ガスを導入し、連続的に塩素化反応をこなした。この結果、サイクロン7で分離された未反応チタン原料(キャリーオーバー量)は塩化炉1内に導入したチタン原料に対して2.5%にすぎなかつた。また塩化炉内での焼結は起らず、反応温度約1000℃にて連続的に固塩化チタンを製造することができた。

他方、比較のために同じ条件で電磁弁14を開いたまま操業したところ、キャリーオーバー量は5.2%であつた。また電磁弁14を閉じたまま操業したところ、キャリーオーバー量は少なくなつたが、塩化炉1内での部分焼結が起つて長時間の操業が不可能であつた。

実施例2

実施例1と同じ装置を用い、表1に記載のチタン原料を20.0 g/時、表3に記載の還元性物質を8.5 g/時の割合で塩化炉1に供給した。また同様にバルブ12、13、18、19及び20の開口程度を予め設定し、電磁バルブ14を閉じた場合はガスの空塔流速が13.5 cm/秒でしかも

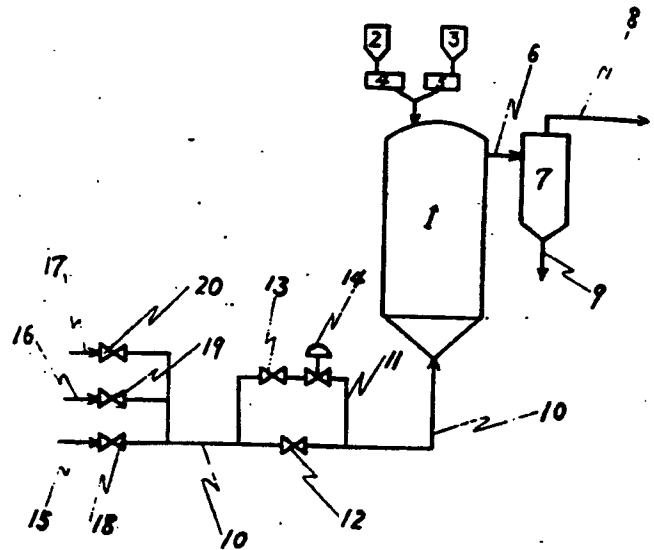
導入量が塩素 170 L/分、酸素 17 L/分、塩素
30 L/分となるように、また電磁バルブ 14 を
開いた場合は、前記回転速度が 20.8 秒/秒で、し
かも導入量が塩素 262 L/分、酸素 27 L/分、塩素
47 L/分となるようにし、電磁バルブ 14 を 10
分間閉じて 3 分 30 秒開くよう作動させて、塩
素化ガスを導入し、連続的に塩素化反応をまこ
なつた。この結果、サイクロン 7 で捕集された
未反応チタン原料は供給チタン原料に対して僅
か 2.1 % であつた。生成した四塩化チタンは導
管 6、サイクロン 7、導管 8 を通つて次の冷却
槽系に導かれた。

4. 図面の図号を説明

図は実施例において用いた装置の説明図で、
本発明の実施態様の一例を示す。

- | | |
|--------------|--------------|
| 1 混合塩化炉 | 2 チタン原料用ホッパー |
| 3 還元性物質用ホッパー | 4 スクリューフィーダー |
| 7 サイクロン | 10 塩素化ガス導入管 |
| 14 電 磁 弁 | |

特許出願人 石炭産業株式会社



5. 前記以外の発明者

住所	大阪府堺市浜寺元町1丁目66番地
氏名	森田 俊 明
住所	滋賀県草津市野村町221番地
氏名	中村 忠 義